

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | |
|---|--|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 1/94, A61K 7/50 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09102 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02727 | | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1993 (06.10.93) | | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (30) Prioritätsdaten: P 42 34 487.5 14. Oktober 1992 (14.10.92) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Böcklinstrasse 2, D-40235 Düsseldorf (DE). KREI-ENFELD, Günter [DE/DE]; Am Nettchesfeld 8, D-40589 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettchesfeld 25, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifter Strasse 10, D-40822 Mettmann (DE). | | | |

(54) Title: AQUEOUS DETERGENT MIXTURES

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DETERGENSGEMISCHE

(57) Abstract

Aqueous detergent mixtures containing - relative to solids content - a) 5-20 % by wt. alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, b) 25-40 % by wt. alkyl sulfates, c) 35-60 % by wt. alkyl ether sulfates and d) 5-20 % by wt. amphoteric or dual ionic surfactants have synergistic effects in their washing, rinsing, foaming and cleansing power and in the way they are tolerated by the skin. They are therefore particularly well-suited for a multitude of surface active agents, especially hand dish-washing agents.

(57) Zusammenfassung

Wässrige Detergensgemische, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt - a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate, c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside, weisen synergistische Effekte hinsichtlich ihres Wasch-, Spül-, Schaum- und Reinigungsvermögens sowie ihrer hautkosmetischen Verträglichkeit auf. Sie eignen sich daher zur Herstellung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere Handgeschirrspülmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Oesterreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GA | Gabon | NE | Niger |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IE | Irland | PT | Portugal |
| BY | Belarus | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slowakischen Republik |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CN | China | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LV | Lettland | TC | Togo |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

wässrige Detergensgemische**Gebiet der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind wässrige Detergensgemische enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und amphotere bzw. zwitterionische Tenside, Handgeschrirrspülmittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Alkyloligoglykoside und insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die wegen ihrer nativen Rohstoffbasis - Fettalkohol und Zucker - zunehmend an Bedeutung gewinnen und beispielsweise in manuellen Spülmitteln oder kosmetischen Produkten eingesetzt werden [vgl. Tens. Surf.Det. 28, 413 (1991)]. Trotz guter anwendungstechnischer Ergebnisse besteht dennoch das Bedürfnis nach Detergensmischungen auf Basis von Alkylglucosiden, deren Leistungsvermögen das der Einzelstoffe in synergistischer Weise übersteigt.

- 2 -

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Detergentsgemische auf Basis von Alkyloligoglucosiden zu entwickeln, die über vorteilhafte Eigenschaften verfügen.

Aus den Patentschriften EP-B-0 070 074, EP-B-0 070 075, EP-B-0 070 076 und EP-B-0 070 077 (Procter & Gamble) sind beispielsweise schaumstarke Kombinationen von Alkyloligoglucosiden mit anionischen Tensiden, wie Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten, konventionellen Fettalkoholethersulfaten, alpha-Olefinsulfonaten und Alkansulfonaten sowie gegebenenfalls Betaintensiden bekannt.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A1 35 34 082 werden ferner hautfreundliche Geschirrspülmittel vorgeschlagen, die eine Kombination anionischer Sulfat- bzw. Sulfonattenside, Alkyloligoglucoside und Fettsäurealkanolamide enthalten.

Bei Einsatz dieser bekannten Detergentsmischungen in oberflächenaktiven Mitteln müssen jedoch bislang in manchen Fällen Abstriche hinsichtlich des Leistungsvermögens und der ökotoxikologischen Verträglichkeit in Kauf genommen werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, Detergentsgemische auf der Basis von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit weiter verbesserten Eigenschaften zu entwickeln.

- 3 -

Beschreibung der Erfindung

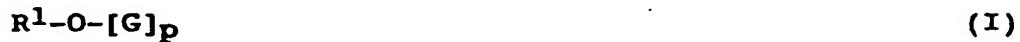
Gegenstand der Erfindung sind wässrige Detergentsgemische enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 5 bis 20 Gew.-% amphoterer bzw. zwitterionische Tenside.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Detergentsgemische über ein Wasch-, Spül-, Schaum- und Reinigungsvermögen sowie eine hautkosmetische Verträglichkeit verfügen, die die der Einzelstoffe im Sinne einer synergistischen Verstärkung übertrifft.

- a) **Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside (APG)** stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside folgen der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für

- 4 -

eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von

- 5 -

Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

b) **Fettalkoholsulfate (FAS)**, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, folgen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

Auch bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte chemische Verbindungen, die durch Sulfatierung von Fettalkoholen erhalten werden können. Typische Beispiele sind die Sulfate von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische. Vorzugsweise werden Sulfate von technischen C₁₂/18-Kokosfettalkohol- bzw. C₁₆/18-Talgfettalkoholschnitten in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt.

c) **Fettalkoholethersulfate (FES)**, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, folgen der Formel (III),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

Auch bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte chemische Verbindungen, die durch Sulfatierung von Fettalkoholpolyglycolethern erhalten werden können. Vorzugsweise werden FES mit eingeengter Homologenverteilung (NRE = narrow range ethoxylates) eingesetzt, wie sie beispielsweise in der Internationalen Patentanmeldung WO 91/05 764 sowie in der Übersicht von D.L.Smith in J.Am. Oil.Chem.Soc. 68, 629 (1991) beschrieben werden.

Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Addukten von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid (konventionelle oder eingeengte Homologenverteilung) an jeweils 1 Mol Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische. Bevorzugt sind Sulfate von Addukten von 2 bis 7 Mol Ethylenoxid an gesättigte Kokosfettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Form ihrer Natrium-, Kalium- und/oder Magnesiumsalze. Vorzugsweise werden Fettalkoholethersulfate eingesetzt, die sich von entsprechenden Fettalkoholpolyglycolethern ableiten, die ihrerseits in Gegenwart von calciniertem oder insbesondere hydrophobiertem Hydrotalcit hergestellt worden sind und daher eine besonders vorteilhaft eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

d) Als amphotere bzw. zwitterionische Tenside kommen beispielsweise Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und/oder Sulfobetaine in Betracht.

Typische Beispiele sind die Umsetzungsprodukte von primären bzw. tertiären Fettaminen, Fettsäureamiden, Fettsäureaminoaminen oder Fettalkylimidazolinen mit Natriumchloracetat, Acrylsäureester oder Chlorhydroxypropansulfonsäure. Zu Herstellung und Struktur der genannten Verbindungen sei auf Falbe (ed.), "Surfactants in consumer products", Springer-Verlag, 1986, S.114-119

- 8 -

verwiesen. Vorzugsweise werden Alkylamidobetaine eingesetzt, die durch Kondensation von technischer C₁₂/14- bzw. C₁₂/18-Kokosfettsäure mit Dimethylaminopropylamin und nachfolgende Reaktion mit Natriumchloracetat erhalten werden.

Wässrige Detergentsgemische, die sich durch besonders vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen, enthalten - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 12 bis 15 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
- b) 20 bis 30 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 40 bis 60 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 12 bis 15 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

Des weiteren hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen - innerhalb der vorgegebenen Grenzen -

- o Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate im Gewichtsverhältnis 66 : 34,
- o die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 50 : 50 und
- o die Fettalkoholsulfate/Fettalkoholethersulfate einerseits sowie die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside/amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside andererseits im Gewichtsverhältnis 70 : 30

einzusetzen.

Bei der Bemessung des Gewichtsverhältnisses von Fettalkoholsulfat und Fettalkoholethersulfat ist dem Umstand Rechnung zu tragen, daß FES im allgemeinen noch Anteile an korrespondierenden FAS enthalten.

Die Herstellung der wäßrigen Detergensgemische kann durch einfaches mechanisches Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen von 30 bis 50°C erfolgen; eine chemische Reaktion findet hierbei nicht statt. Der Feststoffgehalt der wäßrigen Detergensgemische kann 15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Handgeschirrspülmittel, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

Neben den genannten Detergensgemischen können die erfindungsgemäßen wäßrigen Handgeschirrmittel weitere übliche Bestandteile, beispielsweise weitere anionische, nichtionische oder amphotere bzw. zwitterionische Cottenside, Schaumbooster, Duftstoffe etc. aufweisen. Eine typische Rezeptur kann beispielsweise 47 Gew.-% FES, 23 Gew.-% FAS und jeweils 15 Gew.-% APG und Alkylamidobetain - jeweils bezogen auf den

- 10 -

Feststoffgehalt des Mittels - enthalten. Der Feststoffgehalt der Handgeschirrspülmittel kann 15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergentsgemische zeichnen sich durch ausgezeichnete Wasch-, Spül- und Reinigungsleistung sowie eine vorteilhafte hautkosmetische und ökotoxikologische Verträglichkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

- 11 -

Beispiele

I. Eingesetzte Tenside

APG: C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid

Plantaren(R) APG 600 (30 gew.-%ige wäßrige Paste)

FAS: C_{12/14}-Kokosfettalkoholsulfat

Texapon(R) LS35 (35 gew.-%ige wäßrige Paste)

FES: C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2EO-Addukt-Sulfat-Na-Salz

Texapon(R) NSO (28 gew.-%ige wäßrige Lösung)

AMP: Betaintensid auf Basis C_{12/14}-Kokosfettsäureamid

Dehyton(R) K

Alle eingesetzten Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel
KGaA, Düsseldorf/FRG.

II. Beurteilung des Tellerspülvermögens (TSV)

Die Ermittlung des Tellerspülvermögens wurde mit Hilfe des Teller-Testes [Pette, Seifen, Anstrichmitt., 74, 163 (1972)] durchgeführt. Hierzu wurden Teller mit einem Durchmesser von 14 cm mit je 2 cm³ Rindertalg (Säurezahl 9-10) angeschmutzt und 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Teller bei 50°C mit 5 l Leitungswasser der Härte 16°d gespült. Die Prüfmischung wurde mit einer Dosierung von 0,15 g Aktivsubstanz/l eingesetzt. Der Spülversuch wurde abgebrochen, sobald der Schaum vollständig verschwunden war. Die Ergebnisse der Spülversuche sind in Tab.1 zusammengefaßt; angegeben ist die Anzahl gespülter Teller.

Tab.1: Anwendungstechnische Untersuchungen
Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | <u>APG</u> % | <u>FAS</u> % | <u>FES</u> % | <u>AMP</u> % | <u>TSV</u> % |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 5 | 30 | 60 | 5 | 13,5 |
| 2 | 10 | 27 | 53 | 10 | 15 |
| 3 | 15 | 23 | 47 | 15 | 16 |
| 4 | 20 | 20 | 40 | 20 | 13,5 |
| V1 | 0 | 34 | 66 | 0 | 10,5 |

Patentansprüche

1. Wässrige Detergensgemische, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -
 - a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
 - b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
 - c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
 - d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.
2. Wässrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

- 14 -

3. Wässrige Detergensgemische nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylsulfate der Formel (II) enthalten,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

4. Wässrige Detergensgemische nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettalkoholethersulfate mit eingegangter Homologenverteilung der Formel (III) enthalten,



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

5. Wässrige Detergensgemische nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.

6. Wässrige Detergensgemische nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- 15 -

a) 12 bis 15 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

b) 20 bis 30 Gew.-% Alkylsulfate,

c) 40 bis 60 Gew.-% Alkylethersulfate und

d) 12 bis 15 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside

enthalten.

7. Wässrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 15 bis 50 Gew.-% aufweisen.

8. Handgeschirrspülmittel, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,

c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und

d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

9. Verwendung von Detergensgemischen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 93/02727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C11D1/94 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO,A,91 11506 (HENKEL) 8 August 1991 see page 1; examples ---- | 1-5,7-9 |
| A | EP,A,0 232 153 (UNILEVER) 12 August 1987 see page 15; claim 6; table 6 ---- | 1,7,9 |
| A | US,A,4 668 422 (A. MALIK) 26 May 1987 see column 5; table A ---- | 1,9 |
| A | EP,A,0 341 071 (UNILEVER) 8 November 1989 see claims 1-6 ----- | 1,9 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 1994

Date of mailing of the international search report

08.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentam 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/EP 93/02727

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| WO-A-9111506 | 08-08-91 | DE-A- | 4003098 | 08-08-91 |
| | | EP-A- | 0513138 | 19-11-92 |
| EP-A-0232153 | 12-08-87 | AU-B- | 588967 | 28-09-89 |
| | | AU-A- | 6819987 | 06-08-87 |
| | | CA-A- | 1311661 | 22-12-92 |
| | | JP-A- | 62215699 | 22-09-87 |
| US-A-4668422 | 26-05-87 | NONE | | |
| EP-A-0341071 | 08-11-89 | AU-B- | 615740 | 10-10-91 |
| | | AU-A- | 3398989 | 09-11-89 |
| | | JP-A- | 1318089 | 22-12-89 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intz Aktenzeichen

PCT/EP 93/02727

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D1/94 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfix (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 5 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfix gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO,A,91 11506 (HENKEL) 8. August 1991 siehe Seite 1; Beispiele --- | 1-5,7-9 |
| A | EP,A,0 232 153 (UNILEVER) 12. August 1987 siehe Seite 15; Anspruch 6; Tabelle 6 --- | 1,7,9 |
| A | US,A,4 668 422 (A. MALIK) 26. Mai 1987 siehe Spalte 5; Tabelle A --- | 1,9 |
| A | EP,A,0 341 071 (UNILEVER) 8. November 1989 siehe Ansprüche 1-6 ----- | 1,9 |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

* 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kohäriert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

* '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 1994

Absendetermin des internationalen Rechercheberichts

08.04.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02727

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| WO-A-9111506 | 08-08-91 | DE-A- | 4003098 | 08-08-91 |
| | | EP-A- | 0513138 | 19-11-92 |
| EP-A-0232153 | 12-08-87 | AU-B- | 588967 | 28-09-89 |
| | | AU-A- | 6819987 | 06-08-87 |
| | | CA-A- | 1311661 | 22-12-92 |
| | | JP-A- | 62215699 | 22-09-87 |
| US-A-4668422 | 26-05-87 | KEINE | | |
| EP-A-0341071 | 08-11-89 | AU-B- | 615740 | 10-10-91 |
| | | AU-A- | 3398989 | 09-11-89 |
| | | JP-A- | 1318089 | 22-12-89 |